Lösungsgeschwindigkeit von Kupfermetall in verdünntem Benzaldehyd und deren Abhängigkeit von Viskosität und Konstitution

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Fritz Schaaf

aus Basel

Mit 4 Figuren im Text.

1922 :: Verlag von Leopold Voss in Leipzig

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 26. Juni 1922.

Prof. Dr. H. Hassinger
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 625

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
Einleitung		5
1. Kapitel:	Ausgangsmaterial und Versuchsanordnung	7
2. „	Analytische Methoden	10
3. „	Untersuchung des Reaktionsverlaufs	10
4. „	Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche des Kupfers	14
5. „	Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Verdünnungsmittel	17
6. „	Einfluß von Benzoesäure auf die Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd	21
7. „	Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Benzaldehyds	22
8. „	Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Temperatur	27
9. „	Herstellung des Endproduktes der Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd	31
10. „	Ersatz des Kupfers durch andere Metalle	33
11. „	Ersatz des Benzaldehyds durch substituierte aromatische Aldehyde	34
Zusammenfassung		35

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0012

Einleitung.

A. L. Bernoulli beobachtete[1]), daß ein Gemisch von Benzaldehyd und Chlorbenzol oder Brombenzol in Gegenwart von metallischem Kupfer, bei höherer Temperatur sich selbst überlassen, bald intensiv grün gefärbt wird, und daß sich nach einiger Zeit grüne kupferhaltige Kristalle aus der Lösung abscheiden.

Diese Tatsache bildete die Grundlage zur vorliegenden Arbeit, welche ich auf Veranlassung von Herrn Prof. A. L. Bernoulli unternahm, dem ich für seine wertvollen Anregungen zu großem Dank verpflichtet bin. Die Reaktion schien uns die Möglichkeit zu bieten, durch kinetische Messungen unsere Kenntnisse über die Beweglichkeit des Halogens im Benzolkern zu erweitern.

Ich wiederholte zuerst die Versuche von A. L. Bernoulli und fand, daß die Grünfärbung der Lösung stets mit einer Gewichtsabnahme des Kupfers verbunden war. Wurde ein Versuch solange fortgesetzt, bis die Oberfläche des Kupferbleches vollständig mit Kristallen bedeckt war, dann hatte die Reaktion ihr Ende erreicht. Qualitativ ließ sich in dem ausgeschiedenen Körper nach dem Behandeln mit Cl-freier verdünnter Salpetersäure $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cl' nachweisen. Ersetzt man das Chlorbenzol durch Brombenzol, dann ist der Verlauf entsprechend. Wieder zeigen die in Cl-freier verdünnter Salpetersäure gelösten Kristalle die Reaktionen von $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cl', obwohl in diesem Falle die Anwesenheit von Br' erwartet wurde. Das Vorhandensein von Cl' mußte deshalb auf eine Verunreinigung des Benzaldehyds, als gemeinsame Komponente beider Gemische, zurückgeführt werden. Um darüber aufgeklärt zu werden, erhitzte ich eine Probe des Benzaldehyds mit Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Versetzte ich nachher das Wasser

[1]) **Nach persönlicher Mitteilung.**

mit Cl-freier Salpetersäure und Silbernitratlösung, dann fiel ein typischer Niederschlag von Silberchlorid aus. Dieser Versuch zeigte uns, daß der angewendete Benzaldehyd noch geringe Mengen Benzalchlorid enthielt, welches im Laufe der Reaktion verseift wurde, und der Niederschlag von Silberchlorid auf die dabei entstehende Salzsäure zurückzuführen ist. Der zur Verwendung kommende Benzaldehyd wurde deshalb sorgfältig gereinigt und fraktioniert, um die Anwesenheit von Benzalchlorid zu verhindern.

Nun wiederholte ich die Versuche mit Chlorbenzol-Benzaldehyd- und Brombenzol-Benzaldehydgemischen in Gegenwart von Kupfer. Die Lösungen färbten sich wieder grün, und es entstanden ähnliche Kristalle wie in den früheren Versuchen, mikroskopisch betrachtet erwiesen sie sich als einheitlich. Ich konnte in der Lösung und in den Kristallen $Cu^{\cdot\cdot}$ aber kein Cl' nachweisen. Nun erhob sich die Frage, reagiert auch Benzaldehyd allein mit Kupfer, oder beschleunigt er nur eine Reaktion zwischen Kupfer und Halogenbenzol, welche auch ohne diesen Zusatz verlaufen würde. Überläßt man Chlorbenzol und Kupfer ohne Benzaldehyd sich selbst, dann bleibt die Flüssigkeit stets farblos, das Kupfer blank und gewichtskonstant. Es findet keine Reaktion zwischen Kupfer und Chlorbenzol statt. Das gleiche Resultat zeigt ein Versuch mit Brombenzol. Auch in absolut reinem Benzaldehyd zeigt das Kupfer keine Gewichtsabnahme, wohl aber in technischem Aldehyd, welcher dabei auch grün gefärbt wird. Verdünnt man aber den reinen Benzaldehyd mit einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, dann tritt die Grünfärbung schon nach kurzer Zeit ein. Daraus schloß ich, daß der von A. L. Bernoulli beobachtete Vorgang eine Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd ist, welche aber nur eintritt, wenn der Benzaldehyd verdünnt ist. Die Art des Verdünnungsmittels ist von sekundärer Bedeutung. Versuche zeigten, daß auch Benzaldehyd verdünnt mit Toluol, m-Xylol, Benzol, Äthylbenzol, Mesitylen, Chlorbenzol, Brombenzol oder Äthylacetat in Gegenwart von metallischem Kupfer grün gefärbt wird, und daß damit immer eine Gewichtsabnahme des Kupfers, und eine Konzentrationsverminderung des Benzaldehyds verbunden ist. Eine Änderung des Verdünnungsmittels äußert sich nur darin, daß die zum Verbrauch einer bestimmten Menge Kupfer nötige Zeit je nach der Art des gewählten Lösungsmittels verschieden groß ist.

Diese Versuche mit verdünntem Benzaldehyd zeigten weiter, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers, d. h. die

Gewichtsabnahme desselben in der Zeiteinheit (eine Minute) nicht nur vom Verdünnungsmittel, sondern auch von der Konzentration des Benzaldehyds in der Lösung, von der Größe der Kupferoberfläche und von der Temperatur, bei welcher die Reaktion vorgenommen wurde, abhängig ist.

Zweck dieser Arbeit war:

1. Den Reaktionsverlauf zu verfolgen und die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers zu bestimmen.

2. Den Einfluß zu untersuchen, den

a) die Größe der Oberfläche des Kupfers,

b) das Lösungsmittel,

c) die Konzentration des Benzaldehyds,

d) die gleichzeitige Anwesenheit von Benzoesäure, und

e) die Temperatur

auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausübt.

3. Versuch der chemischen Aufklärung der Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd, Bestimmung der Zusammensetzung und der Konstitution des Reaktionsproduktes.

4. Orientierende Versuche über den Verlauf der betrachteten Reaktion bei Ersatz des Kupfers durch Blei, Zink, Silber, Magnesium, Kobalt, Nickel, Eisen und Aluminium, oder des Benzaldehyds durch p-Toluylaldehyd, p-Chlor- oder p-Nitrobenzaldehyd.

1. Kapitel.

Ausgangsmaterial und Versuchsanordnung.

Zu den ersten Versuchen verwendete ich chemisch reinstes Kupfer (Marke Kahlbaum), ersetzte es dann aber in allen folgenden Fällen durch Draht, dessen mittlerer Durchmesser 0,05 cm betrug und eisenfrei war aus sogen. Weichkupfer, den ich von der A. E. G. Basel bezog. Vergleichende Versuche bei Anwendung des chemisch reinen Kupferbleches oder dieses Drahtes aus Weichkupfer unter denselben Bedingungen, gleiche Konzentration, Größe der Oberfläche, Temperatur und gleiches Verdünnungsmittel hatten gezeigt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei beiden gewählten Kupfersorten identisch ist. Die Anwendung des Drahtes bot den Vorteil, daß die wirksame Fläche leicht als die Oberfläche eines Zylinders zu berechnen war, und als solche in allen Fällen genau definiert werden konnte. Der kleine Durchmesser gewährleistete auf ein ver-

hältnismäßig geringes Gewicht eine große Oberfläche. Der Kupferdraht wurde in Stücke geschnitten, und für jede Versuchsreihe alle Proben auf genau dasselbe Gewicht gebracht. Vor dem Gebrauch, d. h. vor der ersten Wägung wurde der Draht gut entfettet und gereinigt, ebenfalls nachher von eventuell anhaftenden Kristallen befreit und mit Essigester und Äther gewaschen. Um nun während des Versuches möglichst die ganze Oberfläche des Drahtes mit der Benzaldehydlösung in Berührung zu bringen, wurde er spiralig gerollt, und der Durchmesser einer Windung so bemessen, daß die Flüssigkeit die Kupferspirale gerade bedeckte. Auf diese Weise erreichte ich, daß der Draht nicht in seiner ganzen Länge, sondern nur mit wenigen Punkten auf der Gefäßwand auflag, alle andern Teile aber von der Benzaldehydlösung umspült wurden. Da es nun im Laufe eines Versuches nötig war, in bestimmten Zeitabschnitten die Gewichtsabnahme des Kupfers zu bestimmen, es aber nicht anging, die Reaktion zu unterbrechen und erst nach der Wägung wieder fortzusetzen, war ich gezwungen, einen anderen Weg einzuschlagen. Anstatt die zeitlich getrennten Messungen eines Versuches an ein und derselben Reaktionsmischung vorzunehmen, zerlegte ich das angewandte Quantum zum vornherein in einzelne Proben, von denen jede nur für je eine Messung bestimmt war. Diese Unterteilung ist ohne Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit, denn wie Bruner und Tolloczko[1]) zeigten, ist die gelöste Menge nicht vom Volumen abhängig. Die Reaktion ließ sich also in bestimmten Zeitabschnitten unterbrechen und beobachten, während der Rest ungestört weiter reagieren konnte. Bedingung war nur, daß die Verhältnisse in allen Proben genau gleich waren. Das ließ sich dadurch erreichen, daß erstens die Benzaldehydlösung vorher gemeinsam angesetzt, dann in jedes Gefäß gleiche Mengen davon gegeben wurden, und daß zweitens eine gleich schwere Kupferspirale mit der in allen Fällen gleich großen Oberfläche und gleicher Beschaffenheit verwendet wurde.

Der Benzaldehyd mußte gut gereinigt werden, er durfte keine Benzoesäure und vor allem kein Benzalchlorid enthalten. Benzoesäure hat, wenn in Spuren im Reaktionsgemisch vorhanden, keinen Einfluß, doch zeigen spätere Versuche, daß sie die Reaktion hemmen kann, wenn sie in größerer Menge zugegen ist. Das Benzalchlorid mußte hingegen in jedem Falle entfernt werden, damit die Ent-

[1]) *C.* **1901**, II. 1290.

stehung von Salzsäure ausgeschlossen war. Ich befreite den Benzaldehyd dadurch von Benzalchlorid, daß ich ihn mit Sodalösung ausschüttelte, diese ausätherte und den Ätherrückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation unterwarf, und dann nur den scharf im Intervall eines Grades übergehenden Anteil gesondert auffing und zu den Untersuchungen verwendete. Die Bildung von Benzoesäure wurde dadurch verhindert, daß die Vakuumdestillation unter einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt und der Benzaldehyd bis zum Gebrauch im Dunkeln aufbewahrt wurde. Für jede Versuchsreihe wurde der Aldehyd frisch destilliert.

Ich hatte bis jetzt die Einwirkung von verdünntem Benzaldehyd auf Kupfer untersucht, wenn die Lösung nicht gerührt wurde. Bruner und Tolloczko[1]) hatten früher gezeigt, daß die in der Zeiteinheit gelöste Menge eines festen Stoffes in einem Lösungsmittel von der Rührgeschwindigkeit abhängig ist. Ich mußte deshalb auch in diesem Falle prüfen, wie sich die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers ändert, wenn die Lösung gerührt wird. Versuche, welche unter den gleichen Bedingungen angesetzt wurden, zeigten, daß in allen Fällen die Auflösungsgeschwindigkeit etwa um 8—10% größer wird, wenn man das System rührt. (Der Rührer machte durchschnittlich 200 Umdrehungen in der Minute.) Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit ist bei dieser Reaktion also nicht beträchtlich, so daß wir uns entschlossen, alle weiteren Versuche in ruhendem System durchzuführen.

Die Reaktion wurde in 100 cm^3 fassenden Extraktionskolben ausgeführt, welche mit einem Gummistopfen verschlossen waren, der einen Tropftrichter und ein Entlüftungsrohr trug. Für eine einzelne Probe füllte ich stets 5 cm^3 Benzaldehydlösung ein. Alle in den folgenden Tabellen aufgeführten Versuchsdaten beziehen sich auf eine solche Probe. Ebenso bezeichne ich die Auflösungsgeschwindigkeit mit u_F, wenn sich bei einer Kupferoberfläche von F cm^2 in einer Minute u gr auflösen, und ich nenne v die spezifische Auflösungsgeschwindigkeit, wenn die Oberflächengröße 1 cm^2 beträgt. Wie aus einem später folgenden Kapitel hervorgeht, ist v durch die Beziehung gegeben:

$$v = \frac{u_F}{\sqrt{F}}.$$

[1]) loc. cit.

2. Kapitel.

Analytische Methoden.

Im Verlaufe der Reaktion mußte stets nach gleichen Zeiten einerseits der Gewichtsverlust des an der Umsetzung beteiligten Kupfers, andererseits die Abnahme der Konzentration des Benzaldehyds in der Lösung gemessen werden.

Die Bestimmung des Kupfers gestaltete sich in der Hinsicht einfach, als die Versuchsanordnung es gestattete, die Kupferdrahtspirale vor und nach dem Versuch zu wägen, und so die Menge des verbrauchten Kupfers direkt zu ermitteln.

Schwieriger gestaltete sich die Bestimmung des Benzaldehyds. Hier konnte nur eine solche Methode Anwendung finden, welche es gestattete, in kurzer Zeit eine Messung durchzuführen. Als solche schien am besten die Titration nach M. Ripper[1]) geeignet zu sein, welche auf der Bildung der Benzaldehydbisulfitverbindung beruht.

Ich habe diese Methode nachgeprüft und gefunden, daß sie brauchbare Resultate ergibt, wenn man folgende Bedingungen einhält:

Man stellt sich unter Zugabe von wenig Alkohol eine wäßrige Benzaldehydlösung von höchstens 0,1% Benzaldehydgehalt her. 50 cm^3 dieser Lösung läßt man zu 20 cm^3 einer Kaliumbisulfitlösung fließen, welche 12 g Kaliumbisulfit im Liter enthält. Den Kolben läßt man gut verkorkt mindestens 20 Minuten stehen, und titriert während dieser Zeit 20 cm^3 der Kaliumbisulfitlösung mit 0,1-n-Jodlösung und bestimmt die verbrauchte Jodmenge. Nachher wird das unverbrauchte Kaliumbisulfit in der Benzaldehydbisulfitlösung zurücktitriert. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten 0,1-n-Jodlösung läßt sich der vorhandene Benzaldehyd berechnen, denn 1 cm^3 0,1-n-Jodlösung entspricht 0,0053024 gr Benzaldehyd. Die Resultate dieser Benzaldehydbestimmungen dienten nur zur Kontrolle der Reaktion, das Hauptgewicht wurde stets auf die Gewichtsabnahme des Kupfers gelegt, weil diese Bestimmung genauer war.

3. Kapitel.

Untersuchung des Reaktionsverlaufs.

Die Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd wurde in der beschriebenen Anordnung in bestimmten Zeitabschnitten beob-

[1]) *C.* 1901, I. 477 und *Monatshefte für Chemie* 21, 1079—84.

achtet, und der Fortschritt durch Messen des Gewichtsverlustes des Kupfers bestimmt, um zu untersuchen, ob sich in der Zeiteinheit stets die gleiche Menge Kupfer auflöst. Als Verdünnungsmittel wählte ich in allen Fällen Toluol, weil die Auflösungsgeschwindigkeit darin relativ am größten ist.

In den folgenden Versuchen wurde das Gewicht des Kupfers, F die Größe der Oberfläche und die Konzentration des Benzaldehyds variiert. Die Zahlen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, es bedeutet x die Gewichtsabnahme des Kupfers nach der Zeit t, u die in der Minute aufgelöste Kupfermenge.

Versuch 1.

Benzaldehyd: 1 Mol/Lit. $F = 0{,}22$ cm².
Kupfer: 0,0245 gr $T = 50°$.

x	t	$10^7 \cdot u_{0,22}$
0,0005	120	41,7
0,0008	180	44,4
0,0013	300	43,1
0,0015	360	41,6
0,0064	1320	48,4

Mittelwert: $10^7 \cdot u = \mathbf{44{,}8}$.

Versuch 2.

Benzaldehyd: 1 Mol/Lit. $F = 0{,}39$ cm².
Kupfer: 0,0437 gr $T = 50°$.

x	t	$10^7 \cdot u_{0,39}$
0,0008	120	66,6
0,0034	540	62,9
0,0048	720	66,6
0,0058	960	61,6
0,0068	1080	62,9
0,0085	1440	59,0

Mittelwert: $10^7 \cdot u = \mathbf{63{,}2}$.

Versuch 3.

Benzaldehyd: 1 Mol/Lit. $F = 0{,}32$ cm².
Kupfer: 0,0353 gr $T = 50°$.

x	t	$10^7 \cdot u_{0,32}$
0,0013	230	56,5
0,0059	1020	57,8
0,0063	1155	54,6
0,0073	1260	57,9
0,0075	1380	54,3

Mittelwert: $10^7 \cdot u = \mathbf{56{,}2}$.

Versuch 4.

Benzaldehyd: 1 Mol/Lit. $F = 1{,}14$ cm².
Kupfer: 0,1256 gr $T = 50^0$.

x	t	$10^7 \cdot u_{1,14}$
0,0026	240	108,3
0,0075	720	104,2
0,0091	840	108,3
0,0103	900	107,2
0,0105	1020	102,9

Mittelwert: $10^7 \cdot u = 106{,}1$.

Versuch 5.

Benzaldehyd: 2 Mol/Lit. $F = 0{,}39$ cm².
Kupfer: 0,0437 gr $T = 50^0$.

x	t	$10^7 \cdot u_{0,39}$
0,0010	90	111,1
0,0038	360	105,5
0,0056	540	103,7

Mittelwert: $10^7 \cdot u = 106{,}8$.

Alle diese Versuche zeigen, daß in einem bestimmten Gebiet die Auflösungsgeschwindigkeit nahezu konstant, und durch den Ausdruck

$$\frac{x}{t} = \text{const.}$$

gegeben ist. Solange die Oberfläche blank bleibt, entfernen sich die einzelnen Werte nicht weit vom Mittel; dehnt man aber einen Versuch über ein größeres Zeitintervall aus, dann wird die Kupferoberfläche mit Kristallen bedeckt, die Lösung reichert sich gleichzeitig mit Benzoesäure an, beide Faktoren bedingen eine Erniedrigung der Auflösungsgeschwindigkeit. Vergrößert man hingegen die Oberfläche des Kupfers, dann löst sich in der Zeiteinheit mehr des Metalles auf.

In weiteren Versuchen habe ich den Reaktionsverlauf nicht nur an der Gewichtsabnahme des Kupfers, sondern auch an der Konzentrationsverminderung des Benzaldehyds messend verfolgt. Die Versuche, von denen einer im folgenden wiedergegeben ist, zeigen, daß auch die Konzentrationsabnahme des Benzaldehyds in der Zeiteinheit konstant ist. Sie ist dem Gewichtsverlust des Kupfers proportional, wenn man annimmt, daß die wirksame Oberfläche desselben während des Versuches gleich groß bleibt. Die Zahlen zeigen allerdings keine genaue Proportionalität, sondern der

Verbrauch an Benzaldehyd ist stets etwas größer, als der aufgelösten Kupfermenge entspricht. Man muß dabei beachten, daß neben dieser Reaktion auch noch eine teilweise Oxydation des Benzaldehyds stattfindet. Deshalb kann auch noch eine weitere Konzentrationsabnahme des Benzaldehyds gemessen werden, wenn das Kupfer schon vollständig mit Kristallen bedeckt ist, und sicher nicht mehr zur Reaktion kommt. Der direkten Messung war nur die Gesamtkonzentrationsänderung zugänglich, diese ist in Versuch 6 angegeben, der auf die Nebenreaktion entfallende Anteil wurde nicht bestimmt. Zur Erläuterung der in dieser Tabelle gebrauchten Abkürzungen ist noch folgendes vorauszuschicken:

In bestimmten Zeitabschnitten wurde die Reaktion in einer einzelnen Probe unterbrochen und die Gewichtsabnahme der Kupferspirale bestimmt. Gleichzeitig wurden von der Lösung 2,5 ccm pipettiert, mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und davon je 50 ccm in eine gemessene Menge Kaliumbisulfitlösung fließen gelassen, deren Jodverbrauch vor jeder Titration bestimmt wurde. Nachher wurde mit 0,1 n-Jodlösung die unverbrauchte Kaliumbisulfitlösung zurücktitriert. Man kennt nun den Jodverbrauch des angewandten Kaliumbisulfits, subtrahiert davon die zum Zurücktitrieren desselben nötige Menge, die Differenz gibt dann das vom Benzaldehyd gebundene Kaliumbisulfit an und läßt diesen berechnen. Bezeichnet man mit n_1 diese Differenz, wie sie eine Anfangstitration, mit n_2, wie sie eine Messung nach der Zeit t ergibt, dann entspricht $n = n_1 - n_2$ der Abnahme der Benzaldehydkonzentration nach der Zeit t. Um die Menge Benzaldehyd in Gramm in 5 ccm der Lösung zu berechnen, sind diese n ccm mit dem Faktor f zu multiplizieren, der durch folgende Beziehung gegeben ist:

$$f = 20 \cdot 0{,}0053024 \cdot T_i,$$

wo T_i den Titer der Jodlösung bedeutet. Dieser umgerechnete Wert von n findet sich als y in der Tabelle; x bezeichnet wieder die Gewichtsabnahme des Kupfers.

Versuch 6.

Benzaldehyd: Anfangskonzentration = 11,297 %.
Kupfer: 0,1272 gr $T = 50°$.

t	x	n_1	n_2	n	y	$10^7 \cdot v$
150	0,0015	6,82	6,79	0,03	0,00257	100
300	0,0032	6,82	6,76	0,06	0,00518	106,6
510	0,0052	6,82	6,71	0,11	0,00953	101,9
660	0,0059	6,82	6,67	0,15	0,01299	89,4

4. Kapitel.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche des Kupfers.

Alle unsere Versuche haben gezeigt, daß bei Vergrößerung der Kupferoberfläche die Auflösungsgeschwindigkeit zunimmt. Folgende Zahlen sollen noch einmal aufgeführt werden:

Gewicht Cu	Oberfläche	$10^7 \cdot u_F$ Auflösungsgeschwindigkeit
0,0245 g	0,22 cm²	44,8
0,0353	0,32	56,2
0,0437	0,39	63,2
0,1256	1,14	106,1

Emil Podszus[1]), der die Auflösung verschiedener Oxyde in Salzsäure gemessen hatte, fand, „daß die Auflösungsgeschwindigkeit nicht proportional der Oberfläche, sondern stärker zunimmt". Über einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Oberfläche und Lösungsgeschwindigkeit ist bis jetzt nichts publiziert worden.

In dieser Arbeit soll nun zahlenmäßig festgestellt werden, in welcher Weise die Lösungsgeschwindigkeit von der Oberfläche abhängig ist, ob ihre Größe allein von Einfluß ist oder ob die Auflösungsgeschwindigkeit auch durch die Menge des angewandten Metalls beeinflußt wird.

Über die Versuchsanordnung gilt das früher Gesagte. Alle Versuche wurden im Thermostat bei 50° vorgenommen. Als Verdünnungsmittel diente stets Toluol, dasselbe wurde vor jeder Versuchsreihe frisch destilliert und ausschließlich die Fraktion bei 109,5° verwendet. Der Benzaldehydgehalt betrug für alle Lösungen 10 Volumprozent. Zu den Versuchen selbst ist zu bemerken, daß die Oberfläche im Verlauf der Reaktion nicht die gleiche bleibt, sondern kleiner wird und man eigentlich zur Berechnung einen Mittelwert annehmen sollte. In Anbetracht der sehr kleinen Auflösungsgeschwindigkeit wird man aber mit genügender Annäherung die Größe der Oberfläche als konstant für das beobachtete Zeitintervall annehmen dürfen.

Die Versuche wurden in drei Gruppen ausgeführt:

1. Ein Kupferdraht von 0,05 cm Durchmesser wurde in verschiedenen Längen angewandt, mit zunehmender Oberfläche nahm somit auch das Gewicht proportional zu.

2. Kupferdraht von verschiedenem Durchmesser wurde in solchen

[1]) *C.* 1917, II. 264.

Längen verwendet, daß mit zunehmender Dicke des Drahtstückes das Gewicht größer wurde, jedoch die Oberfläche konstant blieb.

3. Kupferdraht von verschiedenem Durchmesser wurde in solchen Längen verwendet, daß alle Stücke verschieden große Oberfläche besaßen, ihr Gewicht aber konstant blieb.

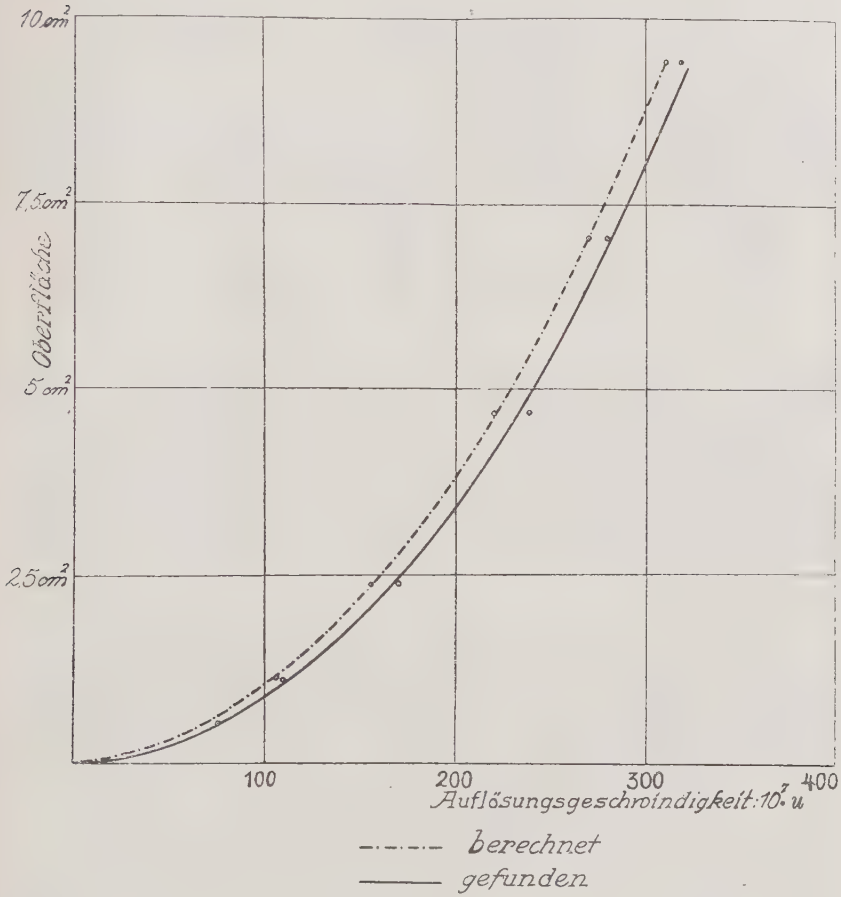


Fig. 1.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Oberfläche.

Die beiden letzten Versuchsanordnungen sollten darüber entscheiden lassen, ob die Oberfläche oder die Menge des angewandten Kupfers auf die Reaktion von Einfluß ist.

1. Zunehmende Oberfläche mit gleichzeitig wachsendem Gewicht.

Der Kupferdraht besaß einen Durchmesser von 0,05 cm, die Längen L und die diesen entsprechenden Oberflächen F gehen aus Tab. 1 hervor, ebenso die zugehörigen Auflösungsgeschwindigkeiten.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Größe der Kupferoberfläche.

Toluol mit 10 Vol. % Benzaldehyd. $T = 50°$.

Cu - Gewicht	L	F	$\sqrt{F}$	$10^7 \cdot u_F$
0,0598 g	3,5 cm	0,55 cm²	0,74 cm	75,1
0,1267	7,27	1,14	1,07	109,3
0,2564	15,0	2,36	1,53	170,3
0,5228	30,0	4,71	2,17	236,9
0,7824	45,0	7,07	2,65	279,0
1,0437	60,0	9,43	3,07	317,9

Die Werte von Auflösungsgeschwindigkeit und Oberfläche in ein Koordinatensystem eingetragen, zeigen folgendes Kurvenbild (Fig. 1).

Trägt man als Ordinate nicht die Werte von F, sondern die Quadratwurzeln derselben auf, dann zeigt sich, daß die Auflösungsgeschwindigkeiten zu den Quadratwurzeln aus den Oberflächen in einer linearen Beziehung stehen oder: Die Quadrate der Auflösungsgeschwindigkeiten verhalten sich wie die zugehörigen Oberflächen.

Zur Prüfung dieses Gesetzes wurde nun ein beliebiger experimentell gefundener Wert aus Tab. 1 als richtig herausgegriffen und daraus die anderen Auflösungsgeschwindigkeiten berechnet. Es ergaben sich die Zahlen:

$10^7 \cdot u_F =$	ber. 75,1	108,0	155,1	219,4	268,7	310,2
	gef. 75,1	109,3	170,3	236,9	279,0	317,9

2. Gewicht verschieden, Oberfläche konstant.

Die Oberfläche betrug in allen Versuchen 2 cm², jedoch waren die Durchmesser so bemessen, daß das Gewicht des Kupferdrahtes in den einzelnen Fällen verschieden groß war. Im übrigen sind alle Versuchsbedingungen die gleichen geblieben.

Es hat sich gezeigt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit in allen Fällen den gleichen Wert annimmt, sobald die Oberfläche gleich groß gewählt wird (Tab. 2).

Tabelle 2.

Kupfermenge	F	$10^7 \cdot u_F$
0,2179 gr	2 cm²	166,6
0,4893	2	161,1
0,8651	2	163,8

3. Die Oberfläche verschieden groß, das Gewicht konstant.

Diese Untersuchung ergänzt die Resultate der vorigen Reihe. Kupferdrahtstücke von konstantem Gewicht besitzen verschieden große Oberflächen. Die Zahlen in Tab. 3 zeigen, daß mit abnehmender Oberfläche auch die Auflösungsgeschwindigkeiten kleiner werden, obwohl stets die gleiche Kupfermenge angewendet wurde.

Tabelle 3.

Kupfermenge	F	$10^7 \cdot u_F$
0,2500 gr	2,29 cm²	152,8
0,2486	1,15	111,1
0,2502	0,57	77,7

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in verdünntem Benzaldehyd ist folglich nur abhängig von der Größe der Oberfläche, die Menge des angewandten Kupfers ist ohne Einfluß. Die Quadrate der Auflösungsgeschwindigkeiten verhalten sich dabei wie die zugehörigen Oberflächen.

5. Kapitel.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Verdünnungsmittel.

Neben der Oberflächengröße des Kupfers besitzt auch das Verdünnungsmittel einen wichtigen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit, welcher in den folgenden Versuchen aufgeklärt werden soll.

Alle Lösungsmittel enthielten 10 Vol.-% Benzaldehyd, die Kupferstücke besaßen in allen Proben die gleiche Oberfläche, die Versuchstemperatur betrug stets 50°.

Als Lösungsmittel wurden Toluol, Benzol, Äthylbenzol, m-Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Äthylalkohol, Benzylbenzoat und Essigsäureäthylester verwendet. Dabei ließ sich konstatieren, daß eine Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd nur in Gegenwart von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, m-Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Brombenzol und Essigsäureäthylester stattfindet,

während in allen anderen Verdünnungsmitteln keine Veränderung eintritt. Auch dann, wenn als Verdünnungsmittel Jodbenzol angewendet wird, bleibt das Kupfer gewichtskonstant, obwohl es denkbar wäre, daß es in diesem Falle, mit dem Jodbenzol selbst nach der Ullmannschen Reaktion[1]) teilweise Biphenyl bilden könnte, wenn auch diese Synthese eine bedeutend höhere Temperatur verlangt. Aber auch in allen Fällen, in welchen eine Reaktion stattfindet, machen sich Unterschiede in der Hinsicht bemerkbar, daß die Auflösungsgeschwindigkeit je nach der Art des verwendeten Lösungsmittels verschieden groß ist, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Verdünnungsmittel	$10^7 \cdot v$
Benzol	70,2
Toluol	92,1
Äthylbenzol	58,0
m-Xylol	80,2
Mesitylen	63,2
Chlorbenzol	44,2
Brombenzol	15,5
Jodbenzol	0
Essigsäureäthylester	128,9

Die chemische Konstitution des Verdünnungsmittels dürfte in keiner direkten Beziehung zur Reaktion stehen, hingegen schienen mir Zusammenhänge zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in verdünntem Benzaldehyd und physikalischen Eigenschaften der Lösung wohl möglich zu sein.

Die Beobachtung, daß in einigen Lösungsmitteln unabhängig von ihrer chemischen Konstitution die Auflösungsgeschwindigkeit besonders groß ist, läßt die Vermutung entstehen, daß hier in erster Linie die innere Reibung der Lösung in Betracht fällt. Die Möglichkeit der Abhängigkeit einer Reaktion von der inneren Reibung des Systems scheint auch nach Untersuchungen von Max Trautz und K. Th. Volkmann[2]), Buchböck[3]) und Kajander[4]) nicht ausgeschlossen zu sein, doch lagen keine experimentellen Daten vor.

In den nun folgenden Versuchen wurde deshalb die innere Reibung η, sowie ihr reziproker Wert, die Fluidität φ der bereits in Bezug auf ihre Auflösungsgeschwindigkeiten untersuchten 10%igen Benzaldehydlösungen bestimmt.

Ein geeigneter Apparat ist bei Ostwald-Luther, physiko-

[1]) *A.* **332**, 38.
[2]) *Z. phys. Chem.* **64**, 55.
[3]) *Z. phys. Chem.* **23**, 123.
[4]) *B.* **14**, 2053.

chemische Messungen[1]) beschrieben, und hat sich mit einigen unwesentlichen Abänderungen auch hier gut bewährt. Der Apparat soll zuerst kurz beschrieben werden (Fig. 2). Die Kapillare ist bd, die Flüssigkeit fließt unter ihrem eigenen Druck aus. Man füllt bei f eine genau gemessene Menge (40 ccm) der zu untersuchenden Lösung

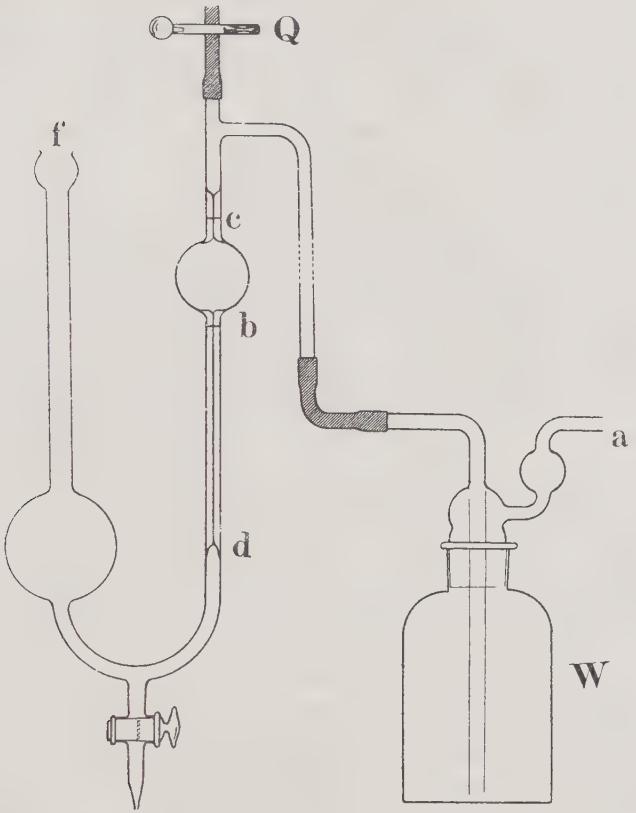


Fig. 2.
Apparat zur Bestimmung der inneren Reibung.

ein, saugt bei a an der vorgeschalteten Waschflasche W bei geschlossenem Quetschhahn Q, bis die Flüssigkeit über die Marke c gestiegen ist. Dann öffnet man Q, läßt ausströmen und mißt die Zeit, die zum Ausfluß von c bis d nötig ist. Ist nun t_0 die Ausflußzeit für Wasser, seine innere Reibung η_0 bei der Versuchstemperatur $17^0 = 0{,}01086$ (aus den Bestimmungen von Hosking[2]) interpoliert), sein spezifisches

[1]) **Dritte Auflage, Seite 231 ff.**
[2]) *Phil. Mag.* (6) **18** (1909), 260.

Gewicht bei dieser Temperatur s_0, dann verhalten sich die entsprechenden Werte s, t, η für irgendeine andere Flüssigkeit wie

$$\eta : \eta_0 = s \cdot t : s_0 \cdot t_0$$

oder es ist

$$\eta = \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0} \cdot \eta_0 .$$

In diesen Versuchen ergaben sich nun folgende Werte, die gleichzeitig mit den entsprechenden Auflösungsgeschwindigkeiten in Tab. 4 aufgeführt sind. Die spezifischen Gewichte wurden mit der Mohrschen Wage bei 17° bestimmt. Die Ausflußzeit t_0 des Wassers betrug 104,2 Sekunden.

Ordnet man die Größen der Fluidität und der Auflösungsgeschwindigkeiten nach fallenden Werten, dann folgen sich in beiden Fällen die verschiedenen Lösungsmittel in derselben Reihenfolge, woraus hervorgeht, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in verdünntem Benzaldehyd von der Fluidität der Lösung abhängig ist. Fällt der Wert von φ, wie im Falle des Benzaldehyds, auf 58,12, so zeigt das Experiment, daß hier v auf Null gesunken ist. Trägt man die Größen für die Fluidität als Ordinaten, diejenigen der Auflösungsgeschwindigkeit als Abszissen in ein Koordinatensystem auf, verbindet die Punkte und extrapoliert die Kurve bis zum Schnitt mit der y-Achse, dann liegt der Schnittpunkt etwa bei 60, d. h. für $v = 0$ ist $\varphi = 60$. Der gefundene Wert für Jodbenzol mit 10% Benzaldehyd ist 59,1, die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in dieser Lösung ist ebenfalls Null.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der inneren Reibung der Lösung.

Lösungsmittel	Zusatz	s	t	η	φ	$10^7 \cdot v$
Essigester . . .	10% C_6H_5CHO	0,920	65,7 sec	0,0062997	158,74	128,9
Toluol	„	0,8875	78,3	0,0072425	138,07	92,1
m-Xylol	„	0,889	80,2	0,0074307	134,58	80,2
Benzol	„	0,8975	82,6	0,0077263	129.43	70,2
Mesitylen . . .	„	0,892	86,5	0,0080416	124,35	63,2
Äthylbenzol . .	„	0,909	84,8	0,0083748	119,415	58,0
Chlorbenzol . .	„	1,102	80,6	0,0092572	108,03	44,2
Brombenzol . .	„	1,459	82,4	0,01253	79,81	15,5
Jodbenzol . . .	„	1,751	92,7	0,016917	59,11	0
Äthylalkohol .	„	0,851	230,5	0,020444	48,91	0
Benzylbenzoat	„	1,111	623,8	0,07223	13,84	0
Toluol	10% C_6H_5CHO + 10% C_6H_5COOH	0,903	98,3	0,0094672	105,64	41,1
Benzaldehyd .	—	1,0455	157,9	0,017206	58,12	0

Tab. 4 zeigt aber noch weiter, daß nicht nur durch Variation des Lösungsmittels die Fluidität verändert werden kann, sondern daß sie auch beim gleichen Verdünnungsmittel zunimmt, wenn der Benzaldehyd im Laufe der Reaktion teilweise zu Benzoesäure oxydiert wird, oder diese schon zu Beginn in der Lösung vorhanden ist. Ihr Einfluß ist nicht zu vernachlässigen; wie die Zahlen der Tabelle zeigen, verkleinert ein Zusatz von 10% Benzoesäure zu einer Lösung von 10 Vol.-% Benzaldehyd in Toluol die Fluidität um etwa 23,5%.

6. Kapitel.

Einfluß von Benzoesäure auf die Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd.

In allen bis jetzt beschriebenen Versuchen konnte der Einwand erhoben werden, die Reaktion sei nicht eindeutig bestimmt, denn die als Nebenreaktion sich abspielende Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure sei nicht zu vernachlässigen, und diese wirke ihrerseits unter Bildung von Kupferbenzoat auf das Kupfer ein. Ich möchte an dieser Stelle zusammenfassen, was ich bereits in früheren Kapiteln über den Einfluß von Benzoesäure gesagt habe.

Kupferbenzoat kann im Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden.[1])

Um den Einfluß von Benzoesäure zu prüfen, wurden unter genau denselben Bedingungen folgende drei Versuchsreihen durchgeführt.

a) Kupfer wird mit 10 Vol.-% Benzaldehyd in Toluol zur Reaktion gebracht und aus der Gewichtsabnahme nach der Zeit t die Auflösungsgeschwindigkeit berechnet. Diese Gruppe repräsentierte den normalen Verlauf der Reaktion, wie er bis jetzt stets den Messungen zugrunde gelegt wurde. Die hier gefundenen Auflösungsgeschwindigkeiten dienten zum Vergleich mit den in den anderen Versuchsreihen sich ergebenden Resultaten.

b) Der Reaktionsmischung wie unter a) wird noch 10% Benzoesäure, bezogen auf das Gewicht der Lösung, zugesetzt.

c) Endlich wurde noch Kupfer in Toluol, das ebenfalls 10 Gew-% Benzoesäure, aber keinen Benzaldehyd enthielt, unter gleichen Bedingungen sich selbst überlassen.

Die Ergebnisse zeigt Tab. 5, die Versuche wurden im Thermostat bei 50° durchgeführt.

---

[1]) Kupferbenzoat ist in konzentrierter Salzsäure löslich, aus dieser Lösung scheidet sich nach Zugabe von Natronlauge Cuprooxyd aus. *C.* 1915, I. 548.

Tabelle 5.

Einfluß von Benzoesäure auf die Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd.

	Zusatz		$10^7 \cdot v$
	Benzaldehyd	Benzoesäure	
a	10 %	—	92,1
b	10 %	10 %	41,1
c	—	10 %	0

Man sieht aus diesen Versuchen, daß Benzoesäure, auch wenn sie durch eine Nebenreaktion entsteht, keine Wirkung auf das Kupfer ausübt, die Auflösungsgeschwindigkeit desselben also nicht vergrößert wird. Die Zahlen von Versuch b) zeigen vielmehr, daß bei einem solchen Zusatz die Reaktion langsamer verläuft, als wenn reiner Benzaldehyd auf Kupfer einwirkt. Die Versuche in Kapitel 5 hatten nun erwiesen, daß ein Benzoesäuregehalt der Lösung die Fluidität herabsetzt und dadurch die Auflösungsgeschwindigkeit verkleinert wird. Ich möchte nochmals zwei Versuche aus Tab. 4 zitieren, welche diesen Einfluß hervorheben:

	φ
Cu + 10 % Benzaldehyd in Toluol:	138,07
Cu + 10 % Benzaldehyd + 10 % Benzoesäure in Toluol:	105,64

Die Rolle der Benzoesäure auf die Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd kann folgendermaßen aufgefaßt werden:

Benzoesäure besitzt keine lösende Wirkung auf Kupfer, ihre Gegenwart bedingt also keine Vergrößerung der Auflösungsgeschwindigkeit. Dauert aber ein Versuch so lange, daß erhebliche Mengen davon als Nebenprodukt entstehen, dann kann sie die Reaktion hemmend beeinflussen, indem die Zunahme der Benzoesäure die Fluidität der Lösung verkleinert und dadurch den Wert für die Auflösungsgeschwindigkeit herabsetzt. Diese Annahme erklärt auch die immer konstatierte Abflachung der Reaktionskurve nach längerer Versuchsdauer.

7. Kapitel.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Benzaldehyds.

Schon aus den ersten Versuchen geht hervor, daß die Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Benzaldehyds abhängig ist.

	$10^7 \cdot u_{0,39}$
Benzaldehyd in Toluol: 1 Mol/Lit.	63,2
„ „ „ 2 Mol/Lit.	106,8
Benzaldehyd allein	0

Um dieses merkwürdige Verhalten zu verstehen, unternahm ich systematische Versuche mit Lösungen wechselnder Benzaldehydkonzentration.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 6 und in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Benzaldehyds.

$T = 50°$. Lösungsmittel: Toluol. $F = 0{,}52$ cm².

Benzaldehyd %	$10^7 \cdot u_F$	Benzaldehyd %	$10^7 \cdot u_F$	Benzaldehyd %	$10^7 \cdot u_F$
2	0	14	138,0	50	63,8
4	2,7	15	160,0	55	55,5
5	5,5	16	183,3	60	44,4
6	11,1	17	175,0	65	36,1
7	30,5	18	161,0	70	25,0
8	47,2	20	152,7	75	19,4
9	58,3	25	128,0	80	13,8
10	61,1	30	111,1	85	11,1
11	72,2	35	105,5	90	5,5
12	97,1	40	80,5	95	2,7
13	119,3	45	75,0	100	0

Die Kurve steigt von 2% bis 16% Benzaldehydgehalt steil an, erreicht hier ein Maximum, nimmt dann gleichmäßig ab und trifft beim Wert 100% die x-Achse wieder. Die Abweichungen der gezogenen Kurve von den experimentell gefundenen Daten müssen als Meßfehler betrachtet werden, denn ein Wägefehler von $\pm$ 0,1 mg kommt bei dem verwendeten Maßstab schon deutlich zum Ausdruck. Die Versuchsreihe zeigt klar, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in Benzaldehyd dann am größten ist, wenn seine Konzentration einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Im vorliegenden Fall, wenn als Verdünnungsmittel Toluol gewählt wird und die Temperatur 50° beträgt, liegt dieses Optimum der Reaktion bei 16 Vol.-% Benzaldehydgehalt.

Die Resultate, wie sie dieses Beispiel ergeben hat, dürfen nun noch nicht auf den Reaktionsverlauf in einem beliebigen Lösungsmittel übertragen werden. Der Kurvenverlauf, wie er sich hier darstellt, kann bedingt sein durch ganz spezifische Eigenschaften des Toluols, welche vielleicht in jedem anderen Lösungsmittel nicht mehr gegeben sind. Ich wiederholte deshalb diese Versuchsreihe mit dem einzigen Unterschied, daß ich an Stelle von Toluol Benzol als Verdünnungsmittel wählte. Die Oberfläche des Kupferdrahtes wurde

hingegen doppelt so groß gewählt, um die Gewichtsabnahme zuverlässig bestimmen zu können, da die Auflösungsgeschwindigkeit, wie aus dem Abschnitt „Abhängigkeit vom Lösungsmittel" hervorgeht, in Benzol an und für sich kleiner ist als in Toluol. Das angewandte

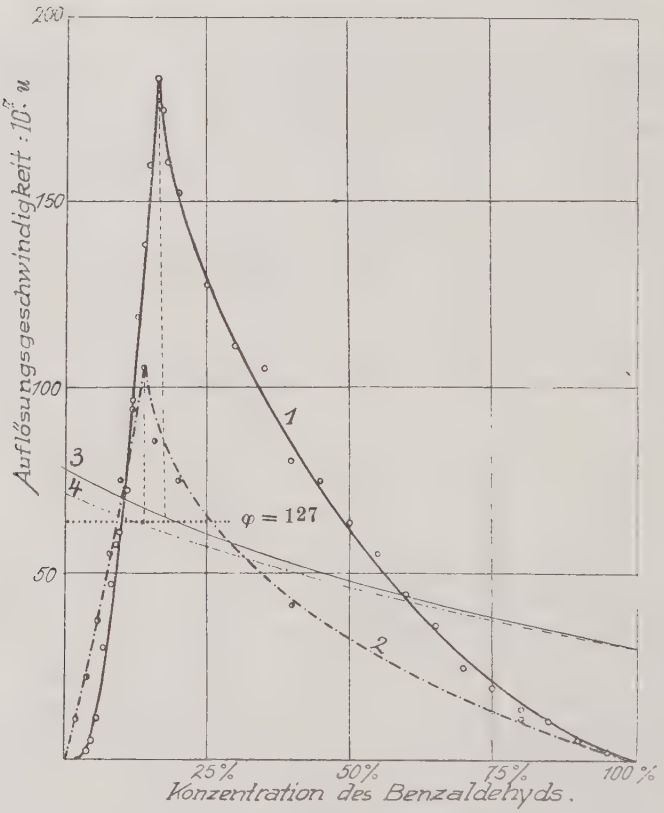


Fig. 3.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Benzaldehyds.

1) **Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers im Benzaldehyd-Toluolgemisch.**
2) **Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers im Benzaldehyd-Benzolgemisch.**
3) **Fluiditätskurve des Benzaldehyd-Toluolgemischs.**
4) **Fluiditätskurve des Benzaldehyd-Benzolgemischs.**

Benzol war frei von Wasser und Thiophen, es wurde auf die gleiche Weise gereinigt, wie es für die FRIEDEL-CRAFTSchen Reaktionen notwendig ist. Die experimentell gefundenen Werte sind in Tab. 7 und in Fig. 3 eingetragen.

Tabelle 7.

$T = 50^0$. Lösungsmittel: Benzol. $F = 1{,}14$ cm².

% Benzaldehyd	$10^7 \cdot u_F$	% Benzaldehyd	$10^7 \cdot u_F$
2	11,1	14	105,5
4	22,2	16	86,1
6	37,5	20	75,0
8	55,5	40	41 6
10	75,0	80	11,1
12	94,4	100	0

Diese Kurve zeigt nun einen ganz analogen Verlauf, wie bei der Anwendung von Toluol als Lösungsmittel. Ebenfalls eine rasche Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum, welches in diesem Fall in der Nähe von 14 Vol.-% Benzaldehydgehalt liegt, und darauf mit steigender Aldehydkonzentration einen stetigen Abfall und keine Reaktion, wenn der Benzaldehyd unverdünnt verwendet wird.

Die Annahme scheint also berechtigt zu sein, daß sich dieses Kurvenbild auch für alle anderen in Betracht kommenden Lösungsmittel wiederholen wird, mit dem einzigen Unterschied, daß die maximale Auflösungsgeschwindigkeit je nach dem gewählten Verdünnungsmittel bei einer anderen Benzaldehydkonzentration erreicht wird.

Interessant ist in beiden Fällen das rasche Ansteigen der Konzentrationskurve zu einem Maximum und nachheriges stetiges Abfallen bis zum Wert Null bei der Benzaldehydkonzentration 100%. Dieses Verhalten scheint auf den ersten Blick merkwürdig, denn es sollte angenommen werden, daß mit wachsender Konzentration einer an der Reaktion beteiligten Komponente auch die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge größer sei, mit steigender Benzaldehydkonzentration also auch die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers zunehme. Nach den früheren Versuchen liegt die Vermutung nahe, daß auch dieses Verhalten durch die innere Reibung der Lösung bedingt wird. Es wurden deshalb Versuche in dieser Richtung angestellt.

Bei einer Temperatur von 17° wurde mit dem früher beschriebenen Apparat die innere Reibung und die Fluidität von Toluol und von Benzol mit verschiedenem Benzaldehydgehalt bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, daß mit steigender Benzaldehydkonzentration der Lösung ihre Fluidität rasch abnimmt; sie ist bei Toluol fast dreimal so groß als bei Benzaldehyd.

Die Verhältnisse für die verschiedenen Konzentrationen in den

Verdünnungsmitteln Toluol und Benzol werden durch Tab. 8 veranschaulicht.

Die Ausflußzeit von Wasser t_0 betrug 104,2 Sekunden, seine innere Reibung bei 17° 0,01086.

Tabelle 8.

Lösung	s	t	Innere Reibung	Fluidität	$10^7 \cdot v$ spez.A.-G.
Toluol	0,867	73,06 sec	0,0066017	151,48	0
„ + 5% Benzaldehyd	0,877	75,5	0,006901	144,91	7,4
„ + 10% „	0,8875	78,3	0,0072425	138,07	92,1
„ + 15% „	0,898	81,7	0,0076465	130,78	215,7
„ + 20% „	0,908	83,9	0,0079238	126,20	205,8
„ + 25% „	0,918	87,1	0,0083334	120,00	172,6
„ + 30% „	0,928	90,3	0,0087338	114,50	149,7
„ + 35% „	0,938	94,4	0,0092285	108,36	142,3
„ + 40% „	0,947	98,3	0,009702	103,07	108,5
„ + 45% „	0,967	105,3	0,010135	98,67	86,0
„ + 60% „	0,986	115,3	0,011849	84,39	59,9
„ + 70% „	1,004	125,5	0,013132	76,15	33,7
„ + 80% „	1,0225	138,0	0,014707	67,997	18,6
Benzaldehyd	1,0455	157,9	0,0017206	58,12	0
Benzol	0,881	77,9	0,0071528	139,8	0
„ + 14% Benzaldehyd	0,904	83,9	0,0079048	126,5	98,7

Auf Grund dieser Untersuchungen ließ sich die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration des Benzaldehyds folgendermaßen erklären:

Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven werden durch Überlagerung zweier Effekte bedingt.

1. Mit steigender Benzaldehydkonzentration wird die Reaktion beschleunigt.

2. Mit steigendem Benzaldehydgehalt nimmt die Fluidität der Lösung und somit auch die Auflösungsgschwindigkeit ab.

Die experimentell gefundene Kurve stellt also in jedem Moment die Resultante dieses beschleunigenden und verzögernden Einflusses bei jeder entsprechenden Benzaldehydkonzentration dar. Die Kurve steigt an, wenn der Einfluß durch Vermehrung der reagierenden Molekeln größer ist, als die dadurch bedingte bremsende Wirkung durch die gleichzeitige Abnahme der Fluidität. Die Kurve fällt, wenn umgekehrt die Verzögerung durch verminderte Fluidität größer ist als die Beschleunigung durch die Vermehrung der reagierenden Benzaldehydmolekeln. Bei der Benzaldehydkonzentration 100% wird dann die Fluidität so klein, daß keine Reaktion mehr stattfinden kann, obwohl noch genügend Benzaldehyd vorhanden wäre.

Trägt man in Fig. 3 noch die Werte für die Fluidität zu den zugehörigen Benzaldehydkonzentrationen ein, dann zeigt sich, daß sowohl in der Benzaldehyd-Toluol-, als auch in der Benzaldehyd-Benzolkurve das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit dann erreicht ist, wenn die Fluidität in beiden Lösungen auf annähernd den gleichen Wert ($\varphi = 127$) gesunken ist. Im Benzaldehydbenzolgemisch ist die Auflösungsgeschwindigkeit beim Maximum kleiner als in der Benzaldehyd-Toluollösung, denn die Fluidität ist von Benzol schon an und für sich kleiner als die von Toluol.

8. Kapitel.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Über den Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf in heterogenen Systemen ist bis jetzt noch wenig bekannt. Spring[1]) hatte die Untersuchungen von Boguski[2]) über die Auflösung von Marmor in Mineralsäuren in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur erweitert. Er bestimmte die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Temperaturen 15, 35 und 55° und fand bei steigender Temperatur eine größere Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar änderten sich die Geschwindigkeiten für je 20° Temperaturdifferenz sehr annähernd wie eins zu zwei.

Um das experimentelle Material über diese Frage zu erweitern, schien es mir wichtig, auch die vorliegende Reaktion in Bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit zu beobachten, besonders war es auch interessant, zu erfahren, ob sich die Verhältnisse in einem nicht gerührten System ebenso darstellen, wie in den Untersuchungen von Spring.

Als Reaktionsmischung verwendete ich eine Lösung von 10 Vol.-% Benzaldehyd in Toluol, die wirksame Oberfläche des Kupfers betrug 0,52 cm². Die Versuchsdauer mußte je nach der Temperatur so gewählt werden, daß die Messungen dann vorgenommen wurden, wenn die Gewichtsabnahme einwandfrei wägbar war, aber stets bevor sich Kristalle abgeschieden hatten. Alle in Tab. 9 aufgeführten Zahlen sind Mittelwerte aus drei parallelen Versuchen.

Das entsprechende Kurvenbild ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Heterogene Reaktionen werden also ähnlich wie solche im homogenen System durch die Temperatur stark beeinflußt. Eine

---

[1]) *Z. phys. Chem.* **1** (1887), 209.

[2]) *B.* **9**, 1442, 1599, 1646; ib. **10**, 34.

Steigerung der Temperatur vergrößert die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in verdünntem Benzaldehyd erheblich. In dieser Richtung

Tabelle 9.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Temperatur.

T	$10^7 \cdot u_{0,52}$	T	$10^7 \cdot u_{0,52}$	T	$10^7 \cdot u_{0,52}$
25°	14,7	50°	72,2	72°	152,0
35°	35,8	53°	78,2	79°	218,4
40°	52,8	61°	116,6	92°	343,0
45°	58,3	65°	124,9	105°	547,2

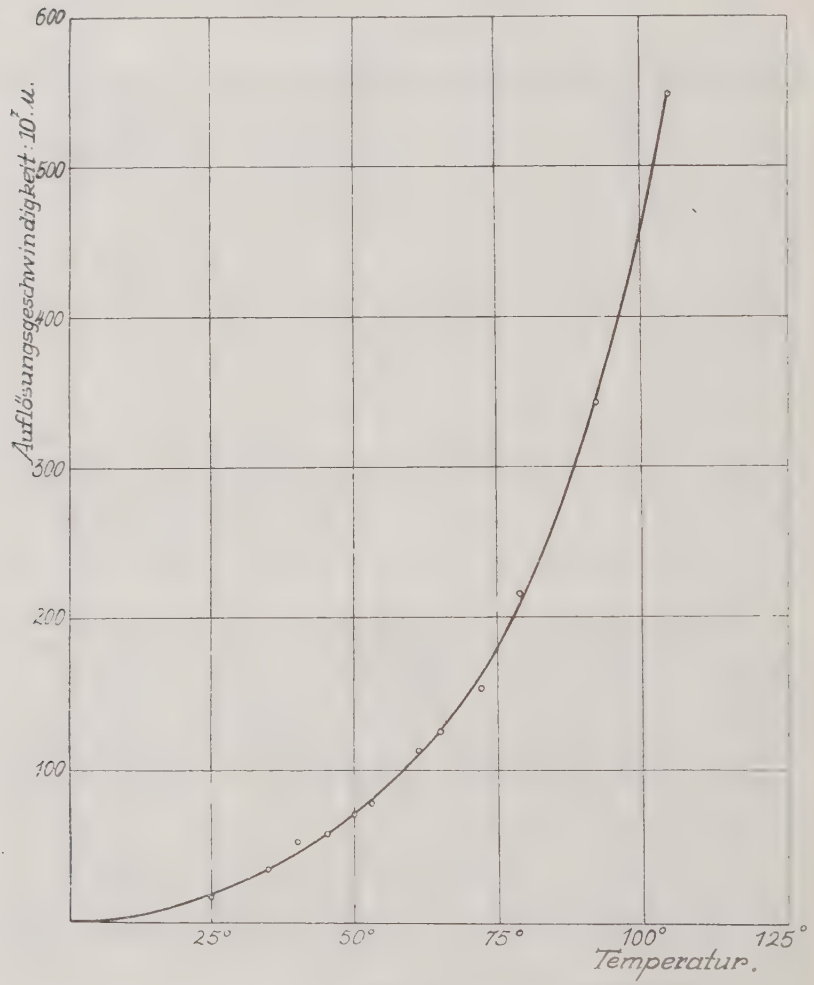


Fig. 4.

Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Temperatur.

haben meine Resultate die Versuche von SPRING bestätigt. Sie haben jedoch gezeigt, daß die Auflösung von Kupfer in verdünntem Benzaldehyd durch die Temperatur mehr beschleunigt wird, als die Reaktion zwischen Marmor und Mineralsäuren, indem bereits eine Temperaursteigerung von etwa 15° die Auflösungsgeschwindigkeit verdoppelt.

Das Neue meiner Untersuchungen besteht jedoch darin, daß ich die Temperaturabhängigkeit eines heterogenen Systems über ein großes Intervall gemessen und quantitativ gezeigt habe, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit in einem nicht gerührten System eine Funktion der Temperatur ist.

Interessanter als diese Zahlen ist natürlich ein Vergleich der hier gemessenen Temperaturabhängigkeit eines heterogenen Systems mit einer solchen einer homogenen Reaktion.

Ich verglich die von mir gemessene Temperaturabhängigkeit einer heterogenen Reaktion mit der von A. L. BERNOULLI und H. JAKUBOWICZ[1]) bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Zerfallsgeschwindigkeit der Malonsäure. Aus den dort aufgeführten experimentellen Daten wurden die Reaktionskonstanten für die Temperaturen 70°, 80°, 90° und 100° durch Interpolation gefunden. Als Maß der Größe der Temperaturabhängigkeit diente mir der von A. SKRABAL[2]) angegebene Quotient

$$Q_{10} = \frac{K_{T+10}}{K_T}$$

für eine homogene Reaktion, oder

$$Q_{10} = \frac{U_{T+10}}{U_T}$$

mit der in dieser Arbeit für die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers eingeführten Bezeichnung.

In Tab. 10 sind diese Quotienten einander gegenüber gestellt.

In dieser Tabelle ist die gute Konstanz des Wertes

$$Q = \frac{U_{T+10}}{U_T}$$

auffällig, sie führt uns die gesetzmäßige Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Temperatur vor Augen. Weiter zeigt die Tabelle, daß der entsprechende Quotient aus den Ge-

[1]) *Helv. chim. acta* **4** (1921), 1021).

[2]) *C.* **1917, I.** 616.

schwindigkeitskonstanten einer homogenen Reaktion berechnet, bedeutend größer ist. Die Spaltung der Malonsäure zeigt zwar einen sehr großen Temperaturquotienten, doch ist der von mir gefundene Wert für eine heterogene Reaktion immer noch kleiner, als die Temperaturquotienten anderer homogener Reaktionen, welche in der

Tabelle 10.

T	$10^7 \cdot U$	$Q = \frac{u_{T+10}}{u_T}$	K	$Q = \frac{K_{T+10}}{K_T}$
40°	52,8		—	
50°	72,2	1,36	—	—
60°	106	1,46	—	—
70°	153	1,44	0,0013	—
80°	220	1,43	0,0064	4,92
90°	320	1,45	0,0231	3,60
100°	455	1,42	0,0791	3,42
		Mittel: 1,42		Mittel: 3,78

Regel zwischen zwei und drei liegen.[1]) Die Zahlen lehren, daß eine Steigerung der Temperatur um den gleichen Betrag die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Spaltung der Malonsäure in Essigsäure und Kohlendioxyd um mehr als das 2,5fache mehr beschleunigt, als die Auflösung von Kupfer in verdünntem Benzaldehyd.

Man kann sagen, daß eine heterogene Reaktion in gleicher Weise von der Temperatur abhängig ist, wie eine Reaktion in einem homogenen System, daß aber der Einfluß einer gleichen Temperatursteigerung auf erstere geringer ist als auf letztere.

Alle Versuche haben bis jetzt gezeigt, daß Kupfer durch verdünnten Benzaldehyd aufgelöst wird, und wir haben die verschiedenen Faktoren kennen gelernt, welche für diese Reaktion von Bedeutung sind. Was bei dieser Auflösung aus Kupfer und Benzaldehyd entsteht, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht, ebenfalls ließ ich die Frage unerörtert, ob eine ähnliche Reaktion auch dann eintritt, wenn man den Benzaldehyd durch substituierte aromatische Aldehyde, oder das Kupfer durch andere Metalle ersetzt.

Diese beiden Fragen sollen nun im folgenden noch untersucht werden.

---

[1]) Van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. I. Heft, 2. Auflage (1901), 225.

9. Kapitel.

Herstellung des Endproduktes der Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd.

Unter Ausnützung aller bis jetzt erkannten, die Auflösung des Kupfers in verdünntem Benzaldehyd beschleunigenden Einflüsse, führte ich nun die Reaktion durch, um das Endprodukt in einer möglichst reichlichen Menge zu erhalten.

Als Reaktionslösung verwendete ich Toluol, das 10 Vol.-% Benzaldehyd enthielt, dazu wählte ich wieder Kupferdraht von 0,05 cm Durchmesser, dessen Oberfläche ungefähr 10 cm^2 betrug. Von der Verwendung von Kupferpulver wurde abgesehen, obwohl die Reaktion dadurch noch bedeutend beschleunigt worden wäre, um die entstehenden Kristalle nicht mit Kupfer zu verunreinigen, von welchem sie dann, wie Versuche gezeigt haben, kaum ohne daß sie eine chemische Veränderung erlitten hätten, zu trennen gewesen wären. Das Reaktionsgemisch wurde dann während mehreren Tagen auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit hat sich die Lösung stark grün gefärbt, und etwa 1 g des Endproduktes ist bereits in der Hitze auskristallisiert. In den Kristallen und in der Lösung kann man durch Behandeln mit Salpetersäure und Ammoniak stets Kupfer nachweisen. Läßt man die Lösung abkühlen, dann scheiden sich wenig Kristalle mehr aus. Sie wurden von der Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol und Äther zur Entfernung noch anhaftender Benzoesäure gut gewaschen und hierauf im Exsikkator auf Ton getrocknet.

Die naheliegende Annahme, daß diese Kristalle mit Kupferbenzoat identisch seien, fällt durch die früheren Versuche außer Betracht. Sie unterscheiden sich auch in ihrer Kristallform, ihrer Farbe und in ihrer Löslichkeit vollständig vom benzoesauren Kupfer[1]), daß sie unmöglich als solches angesehen werden dürfen. Vergleicht man aber die von uns untersuchte Auflösung von Kupfer in verdünntem Benzaldehyd mit einer sowohl von Church[2]) als auch von Beckmann und Paul[3]) beschriebenen Reaktion, dann findet man gewisse Analogien.

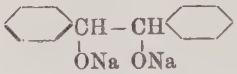
---

[1]) Kupferbenzoat ist ein farbloser Körper, unlöslich in Wasser. Kupferbenzoat + 2 aq. besitzt hellblaue Farbe und kristalliert aus heißem Wasser in Tafeln. *C.* **1915**, I. 548.

[2]) *A.* **128** (1863), 295.

[3]) *A.* **266** (1891). 25.

Nach Church entsteht bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf verdünnten Benzaldehyd eine Verbindung in grünen Krusten, welcher eine eventuelle Formel von $(C_6H_5CHONa)_2$[1]) zugesprochen wird. Beckmann und Paul beobachten eine ähnliche Reaktion, wenn sie auf 1 Teil Benzaldehyd und 5 Teile Äther Natrium einwirken lassen, wobei sich unter Wärmeentwicklung ein anfänglich gelbes, dann braunes und schließlich dunkelgrünes Pulver aus der Lösung abscheidet. Nach Beckmann und Paul kann diese Reaktion auch in einer Benzollösung vorgenommen werden. Die beiden Autoren zersetzten das dunkelgrüne Pulver mit Wasser und erhielten Hydrobenzoin, sie schrieben diesem Körper deshalb die Konstitution



zu.

Nimmt man die Möglichkeit an, daß die von uns beobachtete Reaktion ganz analog verlaufe, daß aber das Kupfer an Stelle des Natriums getreten sei, dann ließe sich die Auflösung von Kupfer in verdünntem Benzaldehyd durch folgende Gleichung darstellen:

Die Analyse ergab Werte für den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer, welche der unter Zugrundelegung dieser Annahme berechneten Bruttoformel $C_{14}H_{12}O_2Cu$ entsprechen.

$C_{14}H_{12}O_2Cu$:

Angewandte Substanzmenge:			0,1982 g
gefunden H_2O:			0,0775 „
„ CO_2:			0,4415 „
Angewandte Substanzmenge:			0,1797 „
gefunden CuO:			0,0517 „
	C	H	Cu
gefunden:	60,75 %	4,38 %	22,99 %
berechnet:	60,94 %	4,39 %	23,06 %

Die Analyse erweist also die Richtigkeit der angenommenen Bruttoformel, hingegen fehlen uns bis jetzt die Beweise, welche auch die entsprechende Konstitution einwandfrei belegen. Wir werden uns weitere Untersuchungen in dieser Richtung vorbehalten.

---

[1]) *A.* 128 (1863), 295 und Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Band, 1. Teil, Seite 482.

Diese Kupferverbindung, welche ich im folgenden Benzaldehydkupfer nennen will, kristallisiert in dunkelgrünen stengeligen Aggregaten, von scharf umrissener Begrenzung und ist ziemlich stark doppelbrechend (Doppelbrechung 0,033).[1]) Der Körper zersetzt sich bei einer Temperatur von über 225°, ohne zu schmelzen. Er ist sehr wenig reaktionsfähig. In Wasser, Äthylalkohol, Benzin, Benzol, Natronlauge und verdünnter Salzsäure ist er unlöslich. In Spuren löst er sich in der Wärme in Aceton und in konzentrierter Salzsäure. Relativ am leichtesten löst er sich bereits in der Kälte in Essigester und in Benzaldehyd mit grüner Farbe, sowie intensiv kornblumenblau in verdünntem Ammoniumhydroxyd, ebenso beim gelinden Erwärmen in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Benzaldehyd, doch lehren die Zahlen für die Sättigung, daß die Löslichkeit auch in diesen Fällen noch sehr gering ist. Unsere Versuche haben gezeigt, daß bei einer Temperatur von 50° der Sättigungspunkt erreicht ist, wenn eine Lösung von 10 Vol.-% Benzaldehyd in Toluol 0,17% Benzaldehydkupfer enthält. Die Sättigung ist bei der gleichen Lösung bei 20° bei annähernd der gleichen Konzentration erreicht. Die Sättigung wurde auf die Weise ermittelt, daß ich in einer Lösung, aus der eine beträchtliche Menge Benzaldehydkupfer als Bodenkörper ausgeschieden war, den Kupfergehalt eines Teiles der Lösung bestimmte. In verdünnter und in konzentrierter Salpetersäure lösen sich die Kristalle in der Wärme leicht in jedem Verhältnis, doch werden sie durch diese Mittel chemisch angegriffen, oxydiert und aufgespalten, und es entsteht als Zersetzungsprodukt Benzoesäure, während das Kupfer als Cuprinitrat in Lösung geht. Eine Umwandlung in Hydrobenzoin entsprechend den Versuchen von Beckmann und Paul ist bis jetzt noch nicht gelungen.

10. Kapitel.

Ersatz des Kupfers durch andere Metalle.

In den weiteren Versuchen wählte ich an Stelle des Kupfers verschiedene andere Metalle, welche alle in chemisch reinster Form zur Anwendung gelangten. Dabei zeigte sich, daß die bis jetzt beobachtete Reaktion nicht nur mit Kupfer eintritt, sondern daß auch andere Metalle befähigt sind, sich in einer Lösung von verdünntem Benzaldehyd aufzulösen. Der einzige Unterschied macht sich nur

[1]) Die kristallographische Untersuchung verdanke ich Herrn Dr. Alfred Waibel aus Basel.

in der Farbe der Lösung, und in der für jedes Metall besondern spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit bemerkbar.

Die in Tab. 11 zusammengestellten Versuche wurden bei einer Temperatur von 80° ausgeführt, das angewandte Reaktionsgemisch bestand aus Toluol und 10 Vol.-% Benzaldehyd.

Tabelle 11.

Spezifische Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Metalle in verdünntem Benzaldehyd.

Metall	Spez. Auflösungsgeschwindigkeit $10^7 \cdot v$	Farbe der Lösung
Blei	685,3	gelblichbraun
Kupfer . . .	302,6	smaragdgrün
Zink	285,7	grün bis braun
Silber	41,0	braunschwarz
Magnesium . .	27,9	gelbbraun
Kobalt . . .	27,1	braun
Nickel . . .	0	farblos
Eisen	0	„
Aluminium . .	0	„

In allen Fällen, welche eine Gewichtsabnahme des Metalls zeigten, ließ sich nach dem Behandeln mit Salpetersäure in der Lösung das entsprechende Ion nachweisen.

11. Kapitel.

Ersatz des Benzaldehyds durch substituierte aromatische Aldehyde

Eine ähnliche Reaktion, wie sie zwischen Kupfer und Benzaldehyd eintritt, findet auch dann statt, wenn letzterer durch p-Toluylaldehyd oder durch p-Chlorbenzaldehyd ersetzt wird, während Kupfer durch p-Nitrobenzaldehyd nicht gelöst wird. Die spezifische Auflösungsgeschwindigkeit ist vom gewählten Aldehyd abhängig. (Tab. 12.)

In den hier zitierten Versuchen wurde als Verdünnungsmittel Toluol angewendet, das 10 Gew.-% des zu untersuchenden Aldehyds enthielt. Die Temperatur betrug 80°.

Tabelle 12.

Spezifische Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in Benzaldehyd und in substituierten aromatischen Aldehyden.

Aldehyd	$10^7 \cdot v$	Farbe der Lösung
p-Toluylaldehyd	395,4	hellgrün
Benzaldehyd	302,6	smaragdgrün
p-Chlorbenzaldehyd	167,1	tief grün
p-Nitrobenzaldehyd	0	farblos

Die ausgeschiedenen Kristalle unterscheiden sich deutlich in der Form von denjenigen, welche aus Kupfer und Benzaldehyd entstanden sind. Sie sind in allen diesen Fällen ausgeprägt nadelförmig.

Im Anschluß an diese Versuche soll noch kurz auf die Reaktion zwischen Kupfer und p-Chlorbenzaldehyd eingegangen werden, da dieselbe in größerem Maßstabe durchgeführt und der Kupfergehalt des dabei entstehenden Endproduktes bestimmt wurde.

5 g p-Chlorbenzaldehyd wurden in 50 cm³ Toluol mit viel Kupfer längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird rasch dunkelgrün, trübt sich, und scheidet bald feine Kristalle ab, welche unter dem Mikroskop als lange, reingrüne Nädelchen erscheinen, welche oft zu drusenartigen Gebilden verfilzt sind. Zersetzt man diese Kristalle mit Salpetersäure und bestimmt ihren Kupfergehalt, dann stimmt dieser mit dem aus der Bruttoformel $C_{15}H_{10}O_2Cl_2Cu$ berechneten Wert überein.

Angewandte Substanzmenge:	0,0852 g
gefunden:	0,0193 „

	Cu
gefunden:	18,53 %
berechnet:	18,44 %

Bei dieser Spaltung durch Salpetersäure entsteht ein weißer Körper, der in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Er schmilzt bei 235,5° und erweist sich als p-Chlorbenzoesäure.

Zusammenfassung.

Die von A. L. Bernoulli beobachtete Grünfärbung einer Lösung von Benzaldehyd in Chlorbenzol in Gegenwart von Kupfer beruht auf einer Reaktion zwischen Metall und Aldehyd und tritt auch dann ein, wenn der Benzaldehyd durch ein halogenfreies Lösungsmittel verdünnt wird. Der diese Grünfärbung bedingende Körper wurde dargestellt und von uns Benzaldehydkupfer genannt, er entsteht aus zwei Molekülen Benzaldehyd und einem Atom Kupfer. Eine entsprechende Reaktion geht auch dann vor sich, wenn man das Kupfer durch Pb, Zn, Ag, Mg, Co oder den Benzaldehyd durch p-Toluylaldehyd oder durch p-Chlorbenzaldehyd ersetzt. Diese Reaktion ist in der Hinsicht interessant, daß sie durch Auflösung eines Schwermetalls in einem Nichtelektrolyten eine neue molekulare Verbindung liefert.

Meine Versuche haben gezeigt, daß in einem bestimmten Zeitintervall der Quotient

$$\frac{\text{aufgelöste Kupfermenge}}{\text{Zeit}}$$

konstant ist. Ich nenne diese Größe die Auflösungsgeschwindigkeit.

Ich führte die Messungen an einem nicht gerührten System durch, da ich fand, daß die umgesetzte Menge wenig von der Rührgeschwindigkeit abhängig ist.

Die Auflösungsgeschwindigkeit ist nur von der Größe der Oberfläche des Kupfers abhängig, die angewandte Menge ist auf die Geschwindigkeit ohne Einfluß. Die Quadrate der Auflösungsgeschwindigkeiten verhalten sich wie die zugehörigen Oberflächen.

Die Auflösungsgeschwindigkeit hängt von der Fluidität der Lösung und deshalb auch vom Verdünnungsmittel ab. Wird die Fluidität kleiner als 60, dann findet keine Reaktion zwischen Kupfer und Benzaldehyd statt.

Anwesende Benzoesäure hat keinen beschleunigenden Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit, hingegen vermindert sie die Fluidität der Lösung und bremst dadurch die Reaktion.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers ist von der Benzaldehydkonzentration abhängig. Sie wächst mit gesteigertem Benzaldehydgehalt, erreicht ein Maximum, nimmt dann wieder ab und wird zu Null, wenn der Benzaldehyd unverdünnt mit Kupfer zusammengebracht wird. Wählt man als Verdünnungsmittel Toluol, dann liegt das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit bei 16 Vol.-%, verwendet man Benzol, dann ist es bei 14 Vol.-% Benzaldehydgehalt erreicht. Auch diese Verhältnisse stehen mit der Fluidität der Lösung in Zusammenhang. Die für jede Konzentration gemessene Auflösungsgeschwindigkeit ist die Resultante von zwei überlagerten Effekten. Mit steigender Benzaldehydkonzentration wird die aktive Masse einer Komponente vergrößert, was die Auflösungsgeschwindigkeit beschleunigt, während gleichzeitig die Fluidität der Lösung geringer wird, was die Auflösung des Kupfers hemmend beeinflußt. Ist die beschleunigende Wirkung größer als die Verzögerung durch eine kleinere Fluidität, dann steigt die Kurve; sie fällt, wenn umgekehrt der verminderten Fluidität durch einen erhöhten Benzaldehydgehalt eine größere Wirkung zukommt, als der gleichzeitig damit verbundenen Vergrößerung der aktiven Masse dieser Komponente. Die Versuche haben gezeigt, daß bei Verwendung verschiedener Verdünnungsmittel das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit

dann erreicht ist, wenn die Fluidität der Lösung etwa den Wert $\varphi = 127$ erlangt hat.

Die Auflösung einer festen in einer flüssigen Phase in einem nicht gerührten System ist in gleicher Weise eine Funktion der Temperatur wie die Umsetzungsgeschwindigkeit in einer homogenen Reaktion. Die Versuche zeigen jedoch, daß eine Temperatursteigerung um 1^0 in einem homogenen System eine größere Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt, als in der von mir beobachteten heterogenen Reaktion.

Basel, *Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.*

Lebenslauf.

Ich, Ernst Friedrich Schaaf, wurde geboren am 18. Juni 1898 als Sohn des Bankbeamten Ernst Schaaf (gest. 1919) und der Anna geb. Weeber von Basel.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und die obere Realschule, welche ich im September 1917 nach bestandener Maturität verließ. Im Wintersemester 1917/18 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Sommersemester 1919 war ich Vorlesungsassistent in der Hauptvorlesung von Herrn Prof. Fichter über anorganische Chemie. Im Oktober 1919 bestand ich das anorganische und das physikalisch-chemische Vorexamen. Vom Wintersemester 1919/20 an arbeitete ich in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe, bis zu dem im Juli 1920 bestandenen organischen Vorexamen.

Seit dem 1. Oktober 1920 widmete ich mich an der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli der Ausführung vorliegender Arbeit, die ich im März 1922 abschloß. Während dieser Zeit war ich Assistent im physikalisch-chemischen Laboratorium von Herrn Prof. Bernoulli.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli für seine wertvollen Anregungen und das Wohlwollen, das er mir stets bewiesen hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.